

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Problem Image Mailbox.**

⑥1 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND  
DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.: C 07 b, 29/00  
C 07 c, 57/00; C 07 c, 69/12  
C 07 c, 15/10  
C 07 c, 21/20  
A 01 d, 3/00

⑥2

Deutsche Kl.: 12 o, 27  
12 o, 21; 12 o, 19/03  
12 o, 19/01  
12 o, 19/02  
12 a, 5

⑩

# Offenlegungsschrift 2027 655

⑪

Aktenzeichen: P 20 27 655.5

⑫

Anmeldetag: 5. Juni 1970

⑬

Offenlegungstag: 7. Januar 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯ Unionspriorität

⑯ Datum: 6. Juni 1969

⑯ Land: Japan

⑯ Aktenzeichen: 44470-69

⑯ Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum Destillieren von Vinylmonomeren

⑯ Zusatz zu: —

⑯ Ausscheidung aus: —

⑯ Anmelder: Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Tsuno, Yamaguchi (Japan)

Vertreter: Grave, Dipl.-Phys. J., Patentanwalt, 5000 Köln

⑯ Als Erfinder benannt: Otsuki, Susumu; Hori, Kyoichi; Miyahara, Isao; Yamaguchi (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —  
Prüfungsantrag gemäß § 28b PatG ist gestellt

Patentanwalt *G. J. G.* Dipl.-Phys.  
5 Köln • Friesenstraße 64 • Telefon 21 41 95  
(am Hohenzollernring)

4. JUNI 1970

2027655

TOYO SODA MANUFACTURING CO., LTD.  
4560, Oaza-Tonda, Nanyo-cho, Tsuno-gun, Yamaguchi, Japan

Verfahren und Vorrichtung zum Destillieren von  
Vinylmonomeren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Destillieren eines ein Vinylmonomeres enthaltenden Systems unter Verwendung einer Destillationskolonne, die so gestaltet ist, daß ihre Wandung ausreichend benetzt wird, und auf eine Destillationskolonne, die perforierte Böden ohne Flüssigkeitsablauf besitzt..

Die hier verwendete Bezeichnung "Vinylmonomeres" umfaßt Verbindungen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylate, Acrylnitril, Vinylacetat, Styrol, Chloropren und Butadien, die während der Konzentration oder Reinigung der Polymerisation unterliegen. Zum Konzentrieren oder Reinigen dieser Vinylmonomeren werden verschiedene Destillationsverfahren angewendet. Es ist bekannt, daß die Vinylmonomeren leicht durch Wärme polymerisiert werden, da jedoch die Destillation unter mehr oder weniger starkem Erwärmen durchgeführt werden muß, sind verschiedene Maßnahmen erforderlich, um die Polymerisation der Vinylmonomeren während der Destillation zu verhindern.

Die Verwendung eines Polymerisationsinhibitors ist als eine dieser Maßnahmen bekannt. Wenn jedoch ein solcher bekannter Polymerisationsinhibitor, wie Hydrochinon, Phenothiazin, Brenzcatechin, Methylen-blau oder Schwefel, bei der Destillation eines Vinylmonomeren verwendet wird, so tritt die Polymerisation des Vinylmonomeren weit leichter in der Gasphase als in der flüssigen Phase ein. Die Polymerisation in der Gasphase findet vorwiegend an der Wandung der Kolonne, den Unterseiten der Böden und den Außenbereichen der Überlaufrohre (Ablaufrohre) statt. Die Wachstumsrate des Polymeren ist so rasch, daß die Kolonne innerhalb kurzer Dauer verstopft wird und die Destillationskolonne somit nicht mehr betriebsfähig ist. Es kann daher festgestellt werden, daß die stabile Durchführbarkeit der Destillation davon abhängig ist, daß die Polymerisation an den erwähnten Vorrichtungsteilen inhibiert wird.

Bekanntlich ist die zu diesem Zeitpunkt eintretende Polymerisation überwiegend eine radikalische Polymerisation und als Polymerisationsinhibitoren werden phenolische Verbindungen, Aminoverbindungen, Nitroverbindungen, Phosphorverbindungen, Schwefelverbindungen oder Schwermetallsalze verwendet. Dabei sind Verbindungen mit einer konjugierten Doppelbindung im Molekül besonders wirksam. Die meisten davon sind hoch siedende Substanzen und die Tatsache, daß es wünschenswert ist, nicht flüchtige Inhibitoren zu verwenden, basiert außerdem auf dem Problem des Vermischens dieser Inhibitoren mit dem endgültigen Destillationsprodukt. Bei dem Destillationsvorgang ist die Anreicherung des Polymerisationsinhibitors

in einem verdampften Monomeren sehr niedrig und wenn der Dampf an den Kolonnenwänden, den Unterflächen der Böden und den Außenbereichen der Überlaufrohre teilweise kondensiert wird, ist die Konzentration des Inhibitors weit niedriger, als die des Inhibitors in der auf dem Boden zurückgehaltenen Flüssigkeit. Infolgedessen tritt leicht die Polymerisation des Monomeren an diesen Vorrichtungssteilen auf (siehe später beschriebene Vergleichsbeispiele).

Es wurde nun gefunden, daß die Polymerisation von Vinylmonomeren während der Destillation in bemerkenswerter Weise verhindert werden kann, wenn eine Destillationskolonne verwendet wird, deren Überlaufrohre entfernt wurden und die perforierte Böden mit speziellem Aufbau besitzt, die so gestaltet sind, daß das ständige Benetzen der Unterflächen der Böden und der Kolonnenwandung mit einer Flüssigkeit gewährleistet wird, die einen Polymerisationsinhibitor enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Destillieren eines Vinylmonomeren, bei dem die Destillation unter Verwendung einer Destillationskolonne mit perforierten Böden, die keine Überlaufrohre enthalten, durchgeführt wird und diese Böden mit nahe der Kolonnenwandung angeordneten Löchern oder Schlitzen perforiert sind, so daß ein Benetzen der gesamten Wandoberfläche der Kolonne und der Unterseiten der Böden mit einer Flüssigkeit gewährleistet ist, die durch diese Löcher und/oder Slitze herabfließt.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Destillationskolonne, die perforierte Böden ohne Überlaufrohr enthält, wobei diese Böden mit in der Nähe der

Überläufe ist bekannt, die Perforationen sind jedoch gewöhnlich in Entfernung von den Kolonnenwandungen innerhalb eines Bereiches von etwa 85 % um den Mittelpunkt eines Querschnittsbereiches der Kolonne vorgesehen, wie in Figur 1-E gezeigt ist. Anders ausgedrückt, befinden sich neben den Kolonnenwandungen keine Löcher, wie aus Figur 1-E ersichtlich ist.

Ein erfindungsgemäß verwendeter perforierter Boden 2 gehört, abgesehen von seinem Randbereich, demselben Typ wie die allgemein verwendeten Böden an. Um den Umfang des Bodens, nämlich neben der Kolonnenwandung, sind verschiedene geformte Perforationen vorgesehen, um den Durchtritt der herabfließenden Flüssigkeit zu erleichtern und deren gute Verteilung zu bewirken, wie in Figuren 1-A, 1-B, 1-C und 1-D dargestellt ist. Ein eingekerbter Teil 3, kann wie in Figur 2 gezeigt, um den Umfang des Bodens vorgesehen sein, um das Herabfließen der Flüssigkeit zu erleichtern und um zu ermöglichen, daß die durchtretende Flüssigkeit an der Kolonnenwandung herabfließt. Bei einer anderen Ausführungsform kann der Boden mit Löchern 4 mit konischer Gestalt, wie in Figur 3 dargestellt ist, versehen sein, um zu ermöglichen, daß die herabfließende Flüssigkeit an der Unterseite des Bodens und an der Kolonnenwandung fließt. Es kann auch eine Kombination dieser Typen verwendet werden.

Obwohl es für die Erfindung nicht wesentlich ist, kann oberhalb des Bodens eine wulstförmige Verteilungsplatte 6 eingesetzt sein, um ein besseres Vermischen der an der Kolonnenwandung herabfließenden Flüssigkeit mit der auf dem Boden zurückgehaltenen Flüssigkeit zu gewährleisten.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Reagenzglas wurde mit 10 g reiner Acrylsäure und einem Polymerisationsinhibitor des in Tabelle 1 angegebenen Typs in der dort genannten Konzentration beschickt und in ein bei 105° C gehaltenes Olbad getaucht. Es wurde die Zeit festgestellt, während der die Polymerisation inhibiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Polymerisations- inhibitor	Konzentration des Inhibitors (Gew. %)	Inhibitions- dauer (Std.)
ohne	-	1
Hydrochinon	0.03	mehr als 30
Phenothiazin	0.03	mehr als 30
Methylenblau	0.03	mehr als 30
Brenzcatechin	0.03	mehr als 30
Semicarbazid- hydrochlorid	0.03	mehr als 30

Vergleichsbeispiel 2

Ein mit Rückflußkühler mit totalem Rückfluß versehener Kolben wurde mit 100 g reiner Acrylsäure und einem Polymerisationsinhibitor des in Tabelle 2 angegebenen Typs in der dort genannten Konzentration beschickt und in ein bei 105° C gehaltenes Olbad getaucht. Der Siedetest wurde bei einem Druck von 170 mm Hg durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 als Mittelwerte aus verschiedenen wiederholten Tests angegeben.

Tabelle 2

Polymerisations- inhibitor	Konzentration des Inhibitors (Gew. %)	Inhibitions- dauer (Std.)
ohne	-	0.5
Hydrochinon	0.3	0.7
Phenothiazin	0.3	1.5
Methylenblau	0.3	0.4
Brenzcatechin	0.3	0.4
Semicarbazid- hydrochlorid	0.3	0.4
Schwefel	0.3	0.6

In Vergleichsbeispiel 2 trat in sämtlichen Versuchen die Polymerisation in der Gasphase ein. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Ergebnissen zeigt an, daß die Polymerisation trotz der höheren Inhibitorkonzentrationen in Vergleichsbeispiel 2 innerhalb sehr kurzer Dauer auftritt. Nicht nur Acrylsäure, sondern auch fast alle Vinylverbindungen zeigen diese Neigung.

Die Erfindung wird nachstehend durch die folgenden Beispiele verdeutlicht, ohne daß sie auf diese beschränkt sein soll.

#### Beispiel 1

Die Destillation von reiner Acrylsäure unter totalem Rückfluß wurde unter Verwendung einer normalen Siebbodenkolonne durchgeführt, die drei Böden des Durchmessers 83 mm enthielt, die mit Löchern <sup>en</sup> des in Figur 1-E gezeigt Typs perforiert war und in Figur 4

dargestellte Überläufe aufwiesen. Andererseits wurde eine Destillationskolonne mit perforierten Böden des in Figur 1-A gezeigten Typs mit dem in Figur 2 gezeigten Innenaufbau verwendet. Der Betriebsdruck betrug 160 bis 170 mm Hg und die Temperatur in der Kolonne wurde bei 95 bis 100° C gehalten. Eine Lösung von 1 % Hydrochinon in Acrylsäure wurde vom oberen Ende der Kolonne eingeführt und die Konzentration des Hydrochinons in der Flüssigkeit innerhalb der Kolonne wurde in jedem Versuch bei 0.05 Gewichtsprozent gehalten. Sauerstoff wurde vom Kolbenteil der Kolonne eingeführt und die Sauerstoffkonzentration wurde auf 1 Volumenprozent, bezogen auf den Acrylsäuredampf, eingestellt. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der gewöhnlichen Siebbodenkolonne mit den in Figur 4 gezeigten Überläufen innerhalb von 2 Stunden ein Polymeres erhalten wurde, während dieses bei Verwendung der Kolonne mit dem in Figur 2 gezeigten Innenaufbau erst nach 16 Stunden erhalten wurde.

#### Beispiel 2

Die Destillation von reiner Acrylsäure unter totalem Rückfluß wurde durchgeführt. Dazu wurde einerseits eine gewöhnliche Siebbodenkolonne mit Überläufen, wie sie in Figur 4 dargestellt ist und mit drei perforierten Böden von 50 mm Durchmesser des in Figur 1-E gezeigten Typs und andererseits eine Destillationskolonne mit perforierten Böden des in Figur 1-D gezeigten Typs verwendet, deren Innenaufbau dem in Figur 3 dargestellten entsprach. Der Betriebsdruck betrug 160 bis 170 mm Hg und die Temperatur in der Kolonne wurde bei 95 bis 100° C gehalten. Eine Lösung von 1 % Hydrochinon in Acrylsäure wurde vom oberen Ende der Kolonne zugegeben und die Konzentration des Hydrochinons in der

2027655

- 9 -

Flüssigkeit innerhalb der Kolonne wurde in jedem Versuch bei 0.05 Gewichtsprozent gehalten. Sauerstoff wurde vom Kolbenteil der Kolonne zugeführt und die Sauerstoffkonzentration wurde auf 1 Volumenprozent, bezogen auf den Acrylsäuredampf, eingestellt.

Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der gewöhnlichen Siebbodenkolonne mit den in Figur 4 gezeigten Überläufen innerhalb von 2 Stunden ein Polymeres auftrat, während bei Verwendung der Kolonne mit dem in Figur 3 dargestellten Innenaufbau ein Polymeres erst nach 14 Stunden gebildet wurde.

009882/2275

Patentansprüche

1. Verfahren zur Destillation eines Vinylmonomeren unter Verwendung einer Destillationskolonne mit perforierten Böden, dadurch gekennzeichnet, daß während der Destillation die Unterseiten der Böden und die gesamte Wandfläche der Kolonne von herabfließender Flüssigkeit benetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinylmonomeres Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylate, Acrylnitril, Vinylacetat, Styrol, Chloropren oder Butadien einsetzt.
3. Destillationskolonne zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch perforierte Böden (2), die keinen Flüssigkeitsüberlauf aufweisen und mit in der Nähe der Kolonnenwandung (5) angeordneten Löchern und/oder Schlitzen versehen sind, die größer als die übrigen Löcher des Siebbodens (2) sind und aufgrund ihrer Form das Benetzen der Unterseite der Böden und der gesamten Wandfläche (5) der Kolonne mit der durch die Schlitze und/oder Löcher herabfließenden Flüssigkeit gewährleisten.
4. Destillationskolonne nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Boden (2) mit nach unten divergierenden konischen Löchern versehen ist.
5. Destillationskolonne nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Boden (2) mit einer am Umfang angeordneten Einkerbung versehen ist.

120 - 27 - AT: 05.06.1970 OT: 07.01.1971 2027655

-11-

Fig1

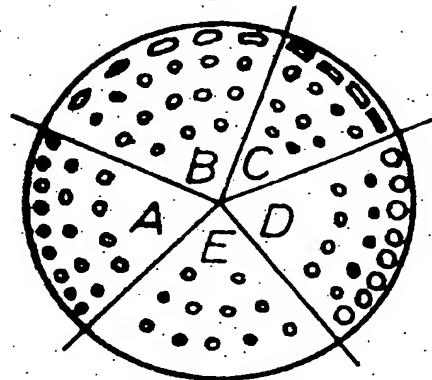


Fig2

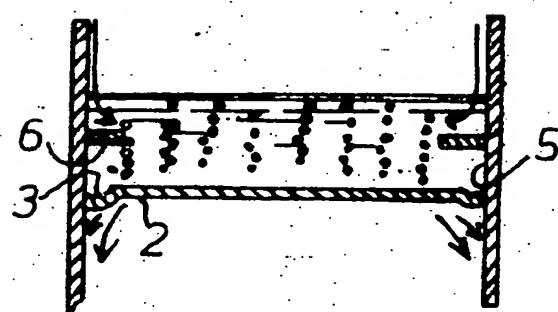


Fig.3

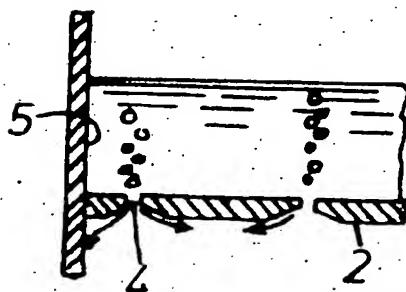
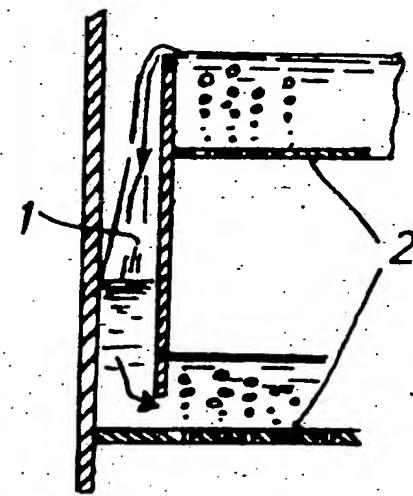


Fig.4



009882/2275